

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012336453

WPI Acc No: 1999-142560/199912

Modified silicone polymer used in cosmetic formulations, especially for hair - from radical polymerisation of a formulation of vinyl monomers and a silicone derivative containing polyalkylene oxide

Patent Assignee: BASF AG (BADI)

Inventor: BLANKENBURG R; DIEING R; MUELLER W; SANNER A; SCHEHLMANN V; ZEITZ K

Number of Countries: 021 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
WO 9904750	A2	19990204	WO 98EP4482	A	19980720	199912 B
EP 998254	A2	20000510	EP 98936432	A	19980720	200027
			WO 98EP4482	A	19980720	
CN 1265021	A	20000830	CN 98807556	A	19980720	200059
JP 2001510779	W	20010807	WO 98EP4482	A	19980720	200150
			JP 2000503812	A	19980720	
US 6403074	B1	20020611	WO 98EP4482	A	19980720	200244
			US 2000462609	A	20000111	

Priority Applications (No Type Date): DE 1031529 A 19970723

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

WO 9904750 A2 G 25 A61K-007/00

Designated States (National): CN JP US

Designated States (Regional): AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE

EP 998254 A2 G A61K-007/06 Based on patent WO 9904750

Designated States (Regional): DE ES FR GB IT

CN 1265021 A A61K-007/06

JP 2001510779 W 34 A61K-007/06 Based on patent WO 9904750

US 6403074 B1 A61K-007/06 Based on patent WO 9904750

Abstract (Basic): WO 9904750 A

Polymers (I) used for cosmetic formulations are obtained by free radical polymerization of ethylenically unsaturated monomers (II) in the presence of silicone derivatives (III) containing polyalkylene oxide. (I) are water-soluble or -dispersible, after neutralization if based on monomers with neutralizable groups.

USE - The formulation is used as hair care agent (claimed), e.g. hair treatments, potions, rinses, emulsions, tip fluids, levelling agent for permanent waving, hot oil treatment preparations, conditions, setting lotions or hair spray, in the form of spray, foam, gel, gel spray, lotion or mousse. It is also useful in skin care, e.g. in liquid soap, body lotions, shaving lotions, face washes, deodorants and other cosmetic lotions.

ADVANTAGE - Many polymers used for fixing hair give a dull, unnatural look and additives counteracting this often reduce the fixing action. As the polysiloxanes often used are not compatible with polar polymers and other additives, unmixing occurs during storage. (I) avoids these problems.

Dwg.0/0

Derwent Class: A14; A26; A96; D21

International Patent Class (Main): A61K-007/00; A61K-007/06

International Patent Class (Additional): A61K-007/075; C08F-283/12;
C08G-077/46; C08L-083/12

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表2001-510779

(P2001-510779A)

(43) 公表日 平成13年8月7日(2001.8.7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
A 6 1 K 7/06		A 6 1 K 7/06	4 C 0 8 3
	7/00		J 4 J 0 0 2
C 0 8 G 77/46		C 0 8 G 77/46	4 J 0 3 5
C 0 8 L 83/12		C 0 8 L 83/12	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願2000-503812(P2000-503812)
(86) (22) 出願日 平成10年7月20日(1998.7.20)
(85) 翻訳文提出日 平成12年1月20日(2000.1.20)
(86) 国際出願番号 PCT/EP98/04482
(87) 国際公開番号 WO99/04750
(87) 国際公開日 平成11年2月4日(1999.2.4)
(31) 優先権主張番号 197 31 529.1
(32) 優先日 平成9年7月23日(1997.7.23)
(33) 優先権主張国 ドイツ (DE)
(81) 指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), CN, JP, US

(71) 出願人 ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン カール-ボッシュシュトラッセ 38
(72) 発明者 ライナー ブランケンブルク
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハーフェン ズーダーマンシュトラッセ 6
(72) 発明者 ラインホルト ディーイング
ドイツ連邦共和国 シファールシュタット ドロツセルシュトラッセ 5アー
(74) 代理人 弁理士 矢野 敏雄 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリシロキサン含有ポリマーの化粧品処方物のための使用

(57) 【要約】

(a) エチレン系不飽和モノマーを (b) ポリアルキレンオキサイド含有シリコン誘導体の存在下に、ラジカル重合させる方法により、水溶性又は水分散性であるか又は、それが中性化可能な基を有するモノマーからなっている場合には中性化された形で水溶性又は水分散性であるポリマーを製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

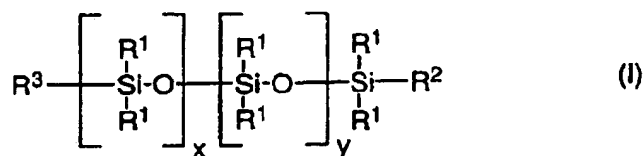
(a) エチレン系不飽和モノマーを

(b) ポリアルキレンオキサイド含有シリコン誘導体の存在下に

ラジカル重合させる方法で得られた、水溶性又は水分散性であるか又は、それが中性化可能な基を有するモノマーからなっている場合には中性化された形で水溶性又は水分散性であるポリマーの化粧品処方物のための使用。

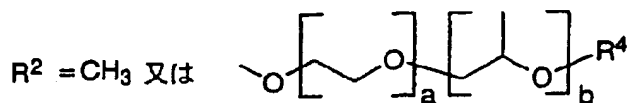
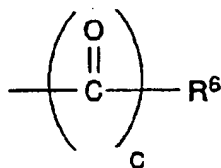
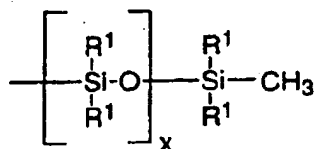
【請求項2】 ポリアルキレンオキサイド含有シリコン誘導体 (b) として、式 I :

【化1】



【式中、

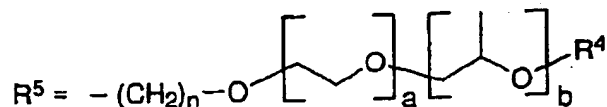
【化2】


 $R^3 = \text{CH}_3 \text{ 又は } R^2$
 $R^4 = \text{H}, \text{CH}_3,$


であり、 R^6 は、炭素原子 1 ~ 40 を有し、アミノ基、カルボン酸基又はスルホネート基を有してよい有機基を表すか、又は $c = 0$ の場合には無機酸のアニオンをも表し、この際に、基 R^1 は同じ又は異なるものであってよく、炭素原子

1～20を有する脂肪族炭化水素の群に由来するか、炭素原子3～20を有する環状脂肪族炭化水素であるか、芳香族基であるか又は R^5 と同じものであり、この際、

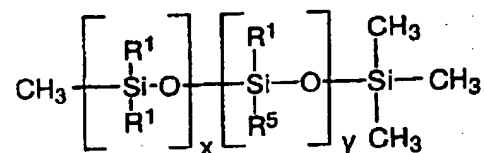
【化3】



であり、基 R^1 、 R^2 又は R^3 の少なくとも1つは前記定義によるポリアルキレンオキサイド含有基であることを条件とし、 n は1～6の整数であり、 x 及び y は、ポリシロキサンブロックの分子量が300～30000であるような整数であり、 a 、 b は、 a と b との合計が0より大きいことを条件とする0～50の整数であり、 c は0又は1である]で表されるものを使用する、請求項1に記載の使用。

【請求項3】 式Iは次のもの：

【化4】



を表す、請求項2に記載の使用。

【請求項4】 量比は、

(a) 50～99.9質量%及び

(b) 0.1～50質量%

である、請求項1に記載の使用。

【請求項5】 ヘアケア剤としての、請求項1から4のいずれか1項に記載の使用。

【発明の詳細な説明】

【0001】

ヘアスタイルのセッティングのために、ほぼ50年来、合成ポリマーが有効に使用されている。初期には、ビニルラクタムーホモポリマー及びコポリマーが有利に使用されていたが、後にはカルボキシレート基含有ポリマーの重要性が増大してきた。高い湿度の場合の強力なセッティング、弾性、髪からの洗浄除去性及び通常の処方成分との相容性などの所望の特性は、疎水性、弾性化性でかつカルボキシル基含有モノマーの組合せ物の共重合により得られる。

【0002】

前記の要件は、今日では、種々のタイプのポリマーにより達成されるが、相変わらず、これらポリマーでセットされたヘアスタイルの触感は、屢々不快及び不自然であると感じられている。この処方物への添加剤により改良を得ようとする試みは、従来は満足しうる結果に達しておらず、慣用の柔軟剤の添加は触感を改良するが、同時に多くの場合にセッティング作用を低減させる。屢々使用されるポリシロキサンは極性のポリマーとは非相容性であり、屢々完全な処方を得るためには更なる添加剤を必要とする。分離は、この処方物の貯蔵の間にも使用の間にも問題を生ぜしめることがある。

【0003】

従って、分離を避けるためにポリシロキサン基をセッティングポリマーへ共有結合させる試みがなされている。例えば、欧州特許出願EP0408311は、ポリシロキサン基含有モノマー及び慣用の親水性及び疎水性モノマーからなるヘアスタイリングポリマーを記載している。欧州特許出願EP0412704～EP0412707には、分子量1000～50000を有する高分子モノマーの形のポリシロキサン基を通常疎水性及び親水性モノマーと重合させることが提案されている。これらモノマーの合成は極めてコストがかかる。これらポリマーからは、未反応の高分子モノマー及びそれらの非反応性不純物がそれらの高い分子量に基づき、全く分離除去できない。それらは毒物学的及びアレルギーの危険を示す。更に、得られるコポリマーは、良好な作用効果を得るためには、前記特許明細書が教示しているように、屢々他のポリマー、キャリア及び他の助剤と組

み合わせてのみ処方すべきである。

【0004】

DE4240108明細書は、汚れ排除性コーティングとして、殊に抗グラフィティ (anti-graffiti)コーティングとして好適であるポリシロキサン含有結合剤を記載している。しかしながら、この結合剤はラッカー状であり、化粧品用途には好適ではない。

【0005】

DE1645569明細書は、珪素有機グラフトコポリマーの製法及びフォーム組成物としてのその使用を記載している。

【0006】

本発明の課題は、前記の欠点のない毛髪化粧品用のポリマーを提供することである。

【0007】

(a) エチレン系不飽和モノマーを、(b) ポリアルキレンオキサイド含有シリコン誘導体の存在下にラジカル重合させる方法で得られた、水溶性又は水分散性であるか、又はそれが中性化可能な基を有するモノマーからなる場合には中性化された形で水溶性又は水分散性であるポリマーを化粧品処方物のために使用できることが見出された。

【0008】

本発明における、「水分散性」なる用語で、ポリマーが水との接触時に24時間以内に光学的補助手段を用いずに眼で固体粒子を認識できない液体を形成することを意味している。ポリマーが水分散性であるか否かを試験するために、ポリマー100mgを厚さ100 μ mの膜の形で水100ml (20℃) 中に入れ、慣用の振動テーブル上で24時間振動させる。この振動の後に固体粒子がもはや認識できないが、この液体が濁りを有する場合には、このポリマーは水分散性であり、濁りが無い場合には水溶性であると称される。

【0009】

重合の間にシリコン化合物が存在せず、重合の後に混入されると、通常は、本発明による毛髪化粧品中での使用には不適當である非常に軟らかく粘着性の膜

が得られる（比較例8及び24参照）。

【0010】

このことは、重合の間に場合によりシリコン化合物上へのポリマーのグラフト化が起こり得ることを意味し、このことが良好な膜特性、例えば粘着性なし、高い表面平滑性及び硬度に寄与する。しかしながら、グラフト以外の、それにより本発明のポリマーがその有利な特性を得る他のメカニズムも考えられる。

【0011】

好適な重合可能なモノマー（a）としては、エチレン系不飽和モノマーを有利に使用することができる。この場合に、個々のモノマー又は2種以上のモノマーの組合せ物も使用できる。重合可能なとは、使用モノマーが特定の慣用の合成法の使用下に重合されうることを意味している。

【0012】

例えば、このことは溶液重合、エマルジョン重合、逆エマルジョン重合、懸濁重合、逆懸濁重合又は沈殿重合であってよく、使用可能な方法はこれらに限定されるものではない。溶液重合の場合には、水、慣用の有機溶剤又は本発明によるシリコン誘導体そのものを溶剤として使用することができる。

【0013】

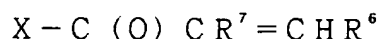
遊離ラジカルにより開始される反応で重合することのできるモノマーが有利である。「エチレン系不飽和の」なる概念は、それらモノマーが少なくとも1つの重合可能な炭素-炭素二重結合を有し、それが、モノー、ジー、トリー又はテトラ置換されていてもよいことを意味する。

【0014】

本発明のポリシロキサン含有ポリマーのモノマー（a）は、50～99.9質量%、有利に70～99質量%、特に有利に85～98質量%であってよい。

【0015】

有利なエチレン系不飽和モノマー（a）は、次の一般式によって記載できる：



〔式中、Xは基-OH、-OM、-OR⁵、-NH₂、-NHR⁵、-N(R⁵)₂の群から選択され、MはNa⁺、K⁺、Mg⁺⁺、Ca⁺⁺、Zn⁺⁺、NH₄⁺、アルキ

ルアンモニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアルキルアンモニウム及びテトラアルキルアンモニウムの群から選択されたカチオンであり、基 R^6 は同一又は異なるもので、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_{40}$ -線状又は分枝鎖アルキル基、 N 、 N -ジメチルアミノエチル、2-ヒドロキシエチル、2-メトキシエチル、2-エトキシエチル、ヒドロキシプロピル、メトキシプロピル又はエトキシプロピルの群から選択されるものであってよく、 R^7 及び R^6 は相互に無関係に、 $-H$ 、 $C_1 \sim C_8$ -線状又は分枝鎖アルキル鎖、メトキシ、エトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-メトキシエトキシ及び2-エトキシエチルの群から選択されたものである]。

【0016】

代表的であるが限定的ではない好適なモノマー (a) の例は、例えばアクリル酸及びその塩、エステル及びアミドである。塩は任意の無害の金属、アンモニウム又は置換アンモニウム-対イオンから誘導することができる。

【0017】

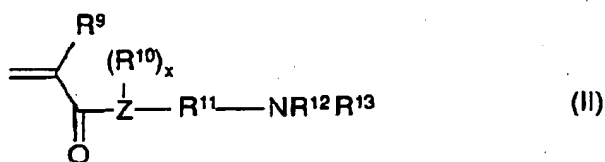
エステルは、 $C_1 \sim C_{40}$ -線状の、 $C_3 \sim C_{40}$ -分枝鎖又は $C_3 \sim C_{40}$ -炭素環状アルコールから、ヒドロキシ基2~8個を有する多官能性のアルコール、例えばエチレングリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン及び1, 2, 6-ヘキサントリオールから、又はアミノアルコール又はアルコールエーテル、例えばメトキシエタノール及びエトキシエタノール又はポリエチレングリコールから誘導することができる。

【0018】

更に、一般式 (II) :

【0019】

【化5】



【0020】

[式中、 R^9 は H 、 C -原子1~8を有するアルキルであり、 R^{10} は H 、メチル

であり、 R^{11} は非置換の又はアルキルで置換されたC-原子1~24を有するアルキレンであり、 R^{12} 、 R^{13} は $C_1 \sim C_{40}$ -アルキル基であり、Zは、 $x=1$ である場合には窒素であるか、又は $x=0$ の場合には酸素である]のN，N-ジアルキルアミノアルキルアクリレート及びメタクリレート及びN-ジアルキルアミノアルキルアクリル-及びメタクリルアミドが好適である。

【0021】

アミドは非置換であるか又はN-アルキル又はN-アルキルアミノモノ置換、又はN，N-ジアルキル置換又はN，N-ジアルキルアミノジ置換されていてよく、ここで、アルキル-又はアルキルアミノ基は、 $C_1 \sim C_{40}$ -線状、 $C_3 \sim C_{40}$ -分枝鎖又は $C_3 \sim C_{40}$ -炭素環状単位から誘導されている。付加的にアルキルアミノ基は4級化されていてよい。

【0022】

式IIの有利なモノマーは、N，N-ジメチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノメチル（メタ）アクリレート、N，N-ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、N，N-ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレートである。

【0023】

同様に使用可能なモノマー（a）は、置換されたアクリル酸及びその塩、エステル及びアミドであり、ここで、アクリル酸の2又は3つの位置の炭素原子に置換基があり、相互に無関係に $C_1 \sim C_4$ -アルキル、 $-CN$ 、 $COOH$ からの群から選択されており、特にメタクリル酸、エタクリル酸及び3-シアノアクリル酸が有利である。これら置換アクリル酸の塩、エステル及びアミドは、アクリル酸の塩、エステル及びアミドに関する前記載のように選択することができる。

【0024】

他の好適なモノマー（a）は次のものである： $C_1 \sim C_{40}$ -線状、 $C_3 \sim C_{40}$ -分枝鎖状又は $C_3 \sim C_{40}$ -炭素環状カルボン酸のビニル-及びアリルエステル（例えば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、ビニルネオノナノエート、ビニルネオウンデカン酸又はト-ブチル-安息香酸-ビニルエステル）；ビニル-又はアリルハロゲン、有利に塩化ビニル及び塩化アリル、ビニルエーテル、有利にメ

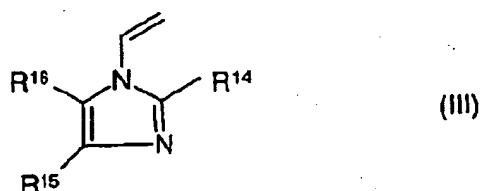
チルー、エチルー、ブチルー又はドデシルビニルエーテル、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセタミド、ビニルアミン；ビニルラクタム、有利にビニルピロリドン及びビニルカプロラクタム、ビニルー又はアリルー置換されたヘテロ環式化合物、有利にビニルピリジン、ビニルオキサゾリン及びアリルピリジン。

【0025】

更に、一般式 I I I の N-ビニルイミダゾールが好適である：

【0026】

【化6】



【0027】

[式中、 $R^{14} \sim R^{16}$ は相互に無関係に、水素、 $C_1 \sim C_4$ -アルキル又はフェニル基を表す]。

【0028】

更に好適なモノマー (a) は、一般式 (I V)：

【0029】

【化7】



【0030】

[式中、 R^{17} は $C_1 \sim C_{24}$ -アルキルである] のジアリルアミンである。

【0031】

更なる好適なモノマー (a) は、塩化ビニリデン及び少なくとも1個の炭素-炭素二重結合を有する炭化水素、有利にスチレン、 α -メチルスチレン、 t -ブチルスチレン、ブタジエン、イソプレン、シクロヘキサジエン、エチレン、プロ

ピレン、1-ブテン、2-ブテン、イソブチレン、ビニルトルエン及びこれらモノマーの混合物である。

【0032】

特に好適なモノマー (a) 次のものである：アクリル酸、メタクリル酸、エチルアクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、イソ-ブチルアクリレート、t-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、デシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソ-ブチルメタクリレート、t-ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、デシルメタクリレート、メチルエタクリレート、エチルエタクリレート、n-ブチルエタクリレート、イソ-ブチルエタクリレート、t-ブチルエタクリレート、2-エチルヘキシルエタクリレート、デシルエタクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2, 3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルエタクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、2-メトキシエチルエタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルエタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、グリセリルモノアクリレート、グリセリルモノメタクリレート、ポリアルキレングリコール (メタ) アクリレート、不飽和スルホン酸、例えばアクリルアミドプロパンスルホン酸；

アクリルアミド、メタクリルアミド、エタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N, N-ジメチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、N-t-オクチルアクリルアミド、N-オクタデシルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリルアミド、N-ドデシルメタクリルアミド、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、N, N-ジメチルアミノメチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノメチル (メタ)

アクリレート、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノブチル (メタ) アクリレート、N, N-ジエチルアミノブチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノヘキシル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノオクチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノドデシル (メタ) アクリレート、N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] メタクリルアミド、N- [3- (ジメチルアミノ) プロピル] アクリルアミド、N- [3- (ジメチルアミノ) ブチル] メタクリルアミド、N- [8- (ジメチルアミノ) オクチル] メタクリルアミド、N- [12- (ジメチルアミノ) ドデシル] メタクリルアミド、N- [3- (ジエチルアミノ) プロピル] -メタクリルアミド、N- [3- (ジエチルアミノ) プロピル] アクリルアミド；

マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸及びそれらの半エステル、クロトン酸、イタコン酸、ジアリルジメチルアンモニウムクロリド、ビニルエーテル (例えばメチルー、エチルー、ブチルー又はドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセタミド、ビニルアミン；メチルビニルケトン、マレイミド、ビニルピリジン、ビニルイミダゾール、ビニルフラン、スチレン、スチレンスルホネート、アリルアルコール及びこれらの混合物。

【0033】

これらの内、特に次のものが有利である：アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、無水マレイン酸及びそれらの半エステル、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、エチルメタクリレート、n-ブチルアクリレート、n-ブチルメタクリレート、t-ブチルアクリレート、t-ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、N-t-ブチルアクリルアミド、N-オクチルアクリルアミド、2-ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、アルキレングリコール (メタ) アクリレート、不飽和スルホン酸、例えばアクリルアミドプロパンスルホン酸、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタム、ビニルエーテル (例えばメチルー、エチルー、ブチルー又は

ドデシルビニルエーテル)、ビニルホルムアミド、ビニルメチルアセタミド、ビニルアミン、1-ビニルイミダゾール、1-ビニル-2-メチルイミダゾール、N,N-ジメチルアミノメチルメタクリレート及びN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド; 3-メチル-1-ビニル-イミダゾリウムクロリド、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルスルフェート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、塩化メチレン、硫酸メチル又は硫酸ジエチルで4級化されたN-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド。

【0034】

この場合に1個の塩基性窒素原子を有するモノマーは、次の方法で4級化することができる:

アミンの4級化のために、例えばアルキル基中に1~24個のC-原子を有するアルキルハロゲンイド、例えば塩化メチル、臭化メチル、沃化メチル、塩化エチル、臭化エチル、塩化プロピル、塩化ヘキシル、塩化ドデシル、塩化ラウリル及びハロゲン化ベンジル、殊に塩化ベンジル及び臭化ベンジルが好適である。更なる好適な4級化剤は、硫酸ジアルキル、殊に硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルである。塩基性アミンの4級化は、アルキレンオキサイド、例えばエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイドを用いて酸の存在下を実施することもできる。有利な4級化剤は塩化メチル、硫酸ジメチル又は硫酸ジエチルである。

【0035】

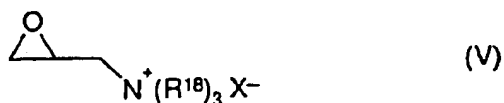
4級化は、重合の前又は重合の後に実施することができる。

【0036】

更に、不飽和酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸と一般式(V)の4級化されたエピクロルヒドリン($R^{18} = C_1 \sim C_{40}$ -アルキル)との反応生成物が使用できる。

【0037】

【化8】



【0038】

この例は、例えば(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムクロリド及び(メタ)アクリロイルオキシヒドロキシプロピルトリエチルアンモニウムクロリドである。

【0039】

塩基性モノマーは、カチオン化することができ、その際、これを無機酸、例えば硫酸、塩化水素酸、臭化水素酸、沃化水素酸、磷酸又は硝酸又は有機酸、例えばギ酸、酢酸、乳酸又はクエン酸で中和する。

【0040】

前記モノマーに加えて、モノマー(a)として、例えばEP408311明細書中に記載のように、いわゆるマクロモノマー、例えば1つ以上のラジカル重合可能な基を有するシリコン含有マクロモノマー又はアルキルオキサゾリンマクロモノマーを使用することができる。

【0041】

更に、フッ素含有モノマーは、例えばEP558423明細書中に記載のように、架橋作用を有する又は分子量調節性の化合物を単独で又は組み合わせて使用することができる。

【0042】

調節剤として、通常当業者に公知の化合物、例えば硫黄化合物(例えば：メルカプトエタノール、2-エチルヘキシルチオグリコレート、チオグリコール酸又はドデシルメルカプタン)及びトリブロムクロルメタン又は得られるポリマーの分子量に調節的に作用する他の化合物を使用することができる。

【0043】

場合によりチオール基含有シリコン化合物を使用することもできる。

【0044】

シリコン不含の調節剤を使用するのが有利である。

【0045】

架橋性モノマーとして、少なくとも2個のエチレン系不飽和二重結合を有する化合物、例えばエチレン系不飽和カルボン酸、例えばアクリル酸又はメタクリル酸と多価アルコールとのエステル、少なくとも2価のアルコールのエーテル、例

えばビニルエーテル又はアリルエーテルを使用することができる。更に、少なくとも2個の二重結合を有する直鎖又は分枝鎖の、線状又は環状脂肪族又は芳香族の炭化水素（これは脂肪族炭化水素の場合には共有結合してはならない）が好適である。更に、アクリル酸及びメタクリル酸のアミド及び少なくとも2価のアミンのN-アリルアミン、例えば（1，2-ジアミノエタン、1，3-ジアミノプロパン）のアミドが好適である。更に、トリルアミン又は相応するアンモニウム塩、尿素誘導体のN-ビニル化合物、少なくとも2価のアミド、シアヌレート又はウレタンである。他の好適な架橋剤は、ジビニルジオキサン、テトラアリルシラン又はテトラビニルシランである。

【0046】

特に有利な架橋剤は、例えば次のものである：メチレンビスアクリルアミド、トリアリルアミン及びトリアリルアンモニウム塩、ジビニルイミダゾール、N，N'-ジビニルエチレン尿素、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との反応生成物、ポリアルキレンオキサイド又は多価アルコールのメタアクリル酸エステル及びアクリル酸エステル（これらはエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド及び／又はエピクロルヒドリンと反応されている）。

【0047】

モノマー（a）の重合時には、場合により他のポリマー、例えばポリアミド、ポリウレタン、ポリエステル、エチレン系不飽和モノマーのホモ-及びコポリマーが存在してもよい。このような、部分的に化粧品中でも使用されるポリマーの例は、次の商品名で公知のポリマーである：アマーホールド（Amerhold）TM、ウルトラホールド（Ultrahold）TM、ウルトラホールドストロング（Ultrahold Strong）TM、ルビフレックス（Luvi flex）TM VBM、ルビメール（Luvimer）TM、アクロナール（Acronal）TM、アクダイン（Acudyn）TM、ステパンホールド（Stepanhold）TM、ロボクリル（Lovocryl）TM、ベルサティル（Versatyl）TM、アンフォメール（Amphomer）TM 又はイーストマ（Eastma）AQTM。

【0048】

このような又は他のポリマーを、本発明のポリマー組成物の重合の後に混合することもできる。

【0049】

本発明のモノマーAは、それがイオン化可能な基を含有する場合には、重合の前又は後に、例えば水溶性又は水分散性を所望の程度に調節できるようにするために、部分的又は完全に酸又は塩基で中和することができる。

【0050】

酸基を有するモノマーの中和剤としては、例えば無機塩基、例えば炭酸ナトリウム、アルカリ金属水酸化物及びアンモニア、有機塩基、例えばアミノアルコール、殊に2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、トリ〔2-ヒドロキシル〕1-プロピルアミン、2-アミノ-2-メチル-1,3-プロパンジオール、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール及びジアミン、例えばリシンを使用することができる。

【0051】

カチオン化可能な基を有するモノマーの中和剤として、例えば無機酸、例えば塩酸、硫酸又はリン酸及び有機酸、例えばカルボン酸、乳酸、クエン酸等を使用することができる。

【0052】

更に、助剤、例えば可塑剤、膜形成助剤、顔料、香料等を単独で又は組み合わせて、重合時に存在させる及び／又は重合の後に供給することができる。

【0053】

毛髪化粧品中での本発明のポリマーの使用時には、特にセッティング剤としての使用の際には、エチレン系不飽和モノマーの適当な組合せによりポリマーのガラス転移温度を20℃より高い値に調節するのが有利である。

【0054】

好適なシリコーン誘導体(b)は、INCI名称ジメチコンポリオール又はシリコーン界面活性剤として公知の化合物、例えば商品名アビル(Abil)^(R)(T.G.oldschmidt 社)、アルカシル(Alkasil)^(R)(Rhone-Poulenc 社)、シリコーンポリオールコポリマー(Silicone Polyol Copolymer)^(R)(Genese 社)、ベルシル(Belsil)^(R)(Wacker 社)、シルウエット(Silwet)^(R)(Witco, Greenwich,

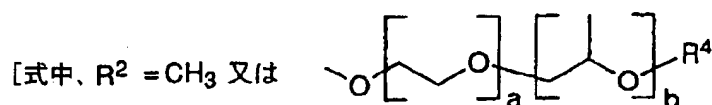
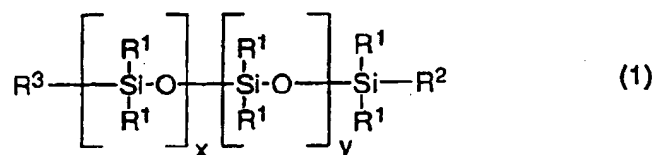
CT,USA 社)又はダウコーニング190^(R)(Dow Corning 社)で得られる。これらは、CAS-番号64365-23-7; 68937-54-2; 68938-54-5; 68937-55-3を有する化合物を含有する。

【0055】

特に好適なモノマー (b) は、次の構造単位を有するものである：

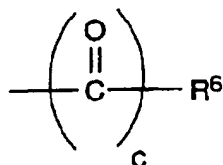
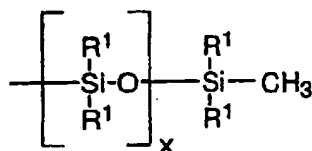
【0056】

【化9】



$\text{R}^3 = \text{CH}_3$ 又は R^2

$\text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3,$

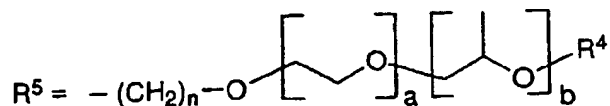


【0057】

R^6 は、炭素原子1~40を有し、アミノ基、カルボン酸基又はスルホネート基を有してよい有機基を表すか、又は $c=0$ の場合には無機酸のアニオンをも表し、この際、基 R^1 は同じ又は異なるものであってよく、炭素原子1~20を有する脂肪族炭化水素基の群に由来するか、炭素原子3~20を有する環状脂肪族炭化水素であるか、芳香族基であるか又は R^5 と同じものであり、この際、

【0058】

【化10】



【0059】

であり、基 R^1 、 R^2 又は R^3 の少なくとも1つは、前記定義によるポリアルキレンオキサイド含有基であることを条件とし、 n は1～6の整数であり、 x 及び y は、ポリシロキサンブロックの分子量が300～30000であるような整数であり、 a 、 b は、 a と b との合計が0より大きいことを条件とする0～50の整数であり、 c は0又は1である】。

【0060】

有利な基 R^2 及び R^5 は、 $a + b$ の合計が5～30になるようなものである。

【0061】

基 R^1 は有利に次の群から選択される：メチル、エチル、プロピル、イソブチル、ペンチル、イソペンチル、ヘキシル、オクチル、デシル、ドデシル及びオクタデシル、環状脂肪族基、殊にシクロヘキシル、芳香族基、殊にフェニル又はナフチル、混合芳香-脂肪族基、例えばベンジル又はフェニルエチル及びトリル及びキシリル及び R^5 。

【0062】

特に好適である基 R^4 は、 $R^4 = - (CO)_c - R^6$ である場合に、 R^6 が任意のC-原子1～40を有し、更なるイオノゲン基、例えば NH_2 、 $COOH$ 、 SO_3H を有してよいアルキル-、シクロアルキル又はアリール基であるものである。

【0063】

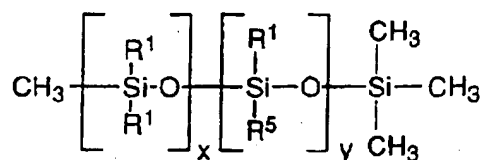
$c = 0$ の場合の有利な無機基 R^6 はホスフェート及びスルフェートである。

【0064】

特に有利なシリコーン誘導体(b)は、次の一般的構造を有するものである：

【0065】

【化11】



【0066】

このシリコン誘導体 (b) は、通常は、本発明のポリマー中に 0.1 ~ 50、有利に 1 ~ 20、殊に有利に 2 ~ 15 質量% の量で含有されている。

【0067】

特に好適なポリマーは、水溶性であるか又はその水分散性が、それが溶剤混合物水：エタノール = 50 : 50 (容量% : 容量%) 中に 0.1 g / l 以上、有利に 0.2 g / l 以上の量で可溶である程度の大きさのものである。

【0068】

ポリマーが中性化可能な基を有するモノマーからなっている場合には、中性化された形で溶剤混合物水：エタノール = 50 : 50 (容量% : 容量%) 中に 0.1 g / l 以上、有利に 0.2 g / l 以上の量で可溶性であるようなポリマーが有利である。

【0069】

本発明のポリマーは、化粧品組成物中の作用物質としての使用のために好適であり、これは皮膚化粧組成物、例えば液体石けん、ボディローション、髭剃りローション、フェイスローション、デオドラント製品及び他の化粧ローション又は、特に毛髪化粧組成物、例えばヘアローション、ヘアエマルジョン、ダメージ毛先トリートメント液、パーマメントウェーブの均一化剤、ホットオイルトリートメント剤、コンディショナー、ヘアセットローション又はヘアスプレーである。使用分野に応じて毛髪化粧組成物がスプレー、フォーム、ジェル、ジェルスプレー、ローション又はムースとして適用することができる。

【0070】

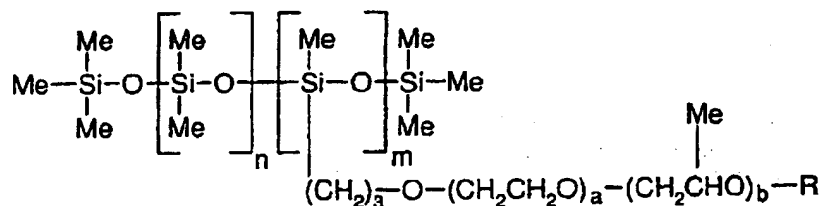
本発明の混合物は、化粧製品に慣用の助剤、例えば香油、乳化剤、保存剤、ケア物質、例えばパンテノール、コラーゲン、ビタミン、蛋白質加水分解生成物、

【0071】

実施例中で使用されているシリコン界面活性剤 Wacker Belsil™ DMC 6031 及び 6032 は、Wacker Chemie GmbH Muenchen 社から入手され、次の一般構造式を有する：

【 0 0 7 2 】

【化 1 2】

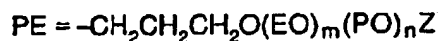
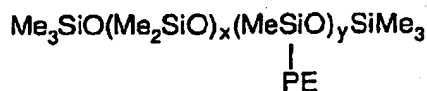

$$R = H, -CO-CH_3$$

【 0 0 7 3 】

シリコン界面活性剤 Silwet™ 7600、7604、7605は、Witco Corporation, Greenwich, CT, USA 社から入手され、次の一般構造式を有する：

【 0 0 7 4 】

【化 1 3】



Z = 水素又はアルキル基

【 0 0 7 5 】

シリコーン界面活性剤 Dow Corning 190 Surfactant™ は、Dow Corning Corporation, Midland, MI, USA 社から入手される。

【0076】

他のシリコン誘導体（b）は、例えばEP 775 717 明細書に記載のように当業者に慣用の方法により製造することができる。

【0077】

例1~7

攪拌前装入物に流入物1 50 g及び流入物2 3.75 gを滴加する。次いでこの混合物を78℃まで加熱する。その後、1.5時間かかって流入物1及び流入物2の残りを滴加する。混合物を更に2時間攪拌する。その後、流入物3を15分かかって滴加し、なお78℃で3時間攪拌する。

【0078】

例1

前装入物： エタノール175 g、Dow Corning 190™
7.5 g

流入物1： t-ブチルアクリレート251 g、メタクリル酸86 g、エチルアクリレート37 g、エタノール75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート2 g、エタノール100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート1.5 g、エタノール57 g。

【0079】

例2

前装入物： エタノール175 g、Dow Corning 190™
18.75 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 251 g、メタクリル酸86 g、エチルアクリレート37 g、エタノール75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート2 g、エタノール100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート1.5 g、エタノール57 g。

【0080】

例3

前装入物： エタノール175 g、Dow Corning 190™
37.75 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 251 g、メタクリル酸86 g、エチルアクリレート37 g、エタノール75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート2 g、エタノール100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート 1.5 g、エタノール 57 g。

【0081】

例4

前装入物： エタノール 175 g、Belzil DMC 6031TM
18.75 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 251 g、メタクリル酸 86 g、エチ
ルアクリレート 37 g、エタノール 75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート 2 g、エタノール 100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート 1.5 g、エタノール 57 g。

【0082】

例5

前装入物： エタノール 175 g、Belzil DMC 6031TM
37.5 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 279 g、メタクリル酸 96 g、エタ
ノール 75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート 2 g、エタノール 100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート 1.5 g、エタノール 57 g。

例6

前装入物： エタノール 175 g、Belzil DMC 6032TM
37.5 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 300 g、メタクリル酸 75 g、エタ
ノール 75 g

流入物2： t-ブチル-ペルピバレート 2 g、エタノール 100 g

流入物3： t-ブチル-ペルピバレート 1.5 g、エタノール 57 g。

【0083】

例7：

前装入物： エタノール 175 g

流入物1： t-ブチルアクリレート 251 g、メタクリル酸 86 g、エチル
アクリレート 37 g、エタノール 75 g

流入物2: t-ブチルペルピバレート2g、エタノール100g

流入物3: t-ブチルペルピバレート1.5g、エタノール57g。

【0084】

例8

重合の後に例7からのポリマーの溶液に、含有ポリマーに対して10質量%のシリコン誘導体Bel sil DMC6032TMを混入する。

【0085】

例9

攪拌装置中にSilwetTML7604 40g及び水180gを予め装入した。窒素気流中、攪拌下に60℃まで加熱し、N-ビニルピロリドン240g、3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムメチルスルフェート溶液(45%)267g及びメルカプトエタノール0.4gから成る流入物1及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド6g及び水70mlから成る流入物2を6時間かけて配量供給する。引き続き、60℃でなお2時間攪拌し、水200gで希釈する。固体含分41.7%及びK-値39(0.5mNaCl中、1%)を有する澄明な黄色ポリマー溶液が得られた。

【0086】

例10

攪拌容器中にSilwetTML7604 40g及び水300mlを予め装入した。窒素気流中、攪拌下に65℃まで加温し、N-ビニルピロリドン220g及び3-メチル-1-ビニルイミダゾリウムクロロド溶液(60%)333gから成る流入物1及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド6g及び水70mlから成る流入物2を6時間かけて配量供給した。引き続きなお2時間攪拌し、水100gで希釈した。固体含分43.0%及びK-値44(0.5mNaCl中、1%)を有する澄明な黄色ポリマー溶液が得られた。

【0087】

例11

攪拌容器中にSilwetTML7604 24g及び水200mlを予め装入

した。窒素気流中、攪拌下に65℃まで加熱し、N-ビニルピロリドン160g及びメタクリルオキシエチル-N-ジメチル-N-エチルアンモニウム-エチルスルフェート80g及び水300gから成る流入物1及び2, 2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)ジヒドロクロリド1.3g及び水100mlから成る流入物2を6時間かけて配量供給した。引き続きなお2時間攪拌し、水300gで希釈した。固体含分22.4%及びK-値85(0.5mNaCl中、1%)を有する澄明な黄色ポリマー溶液が得られた。

【0088】

例12及び13

メルカプトエタノール1.4g、ポリアクリル酸(BASF-AG社のSokalan PA 110 Sなる名称で入手)5.8gからの混合物中に、N-*t*-ブチル-アクリルアミド306g、エチルアクリレート234g、アクリル酸60g及びジメチコンポリオール60gを懸濁させる。こうして得られた懸濁液に、75℃まで加熱の後に*t*-ブチル-ペルオクトエート1.2gを添加する。30分又は45分後に*t*-ブチル-ペルオクトエート各1gを加える。次の時間の後に更なる開始剤を加える：1時間：80℃で1g；1.5時間：1g；2時間：90℃で1g；3時間：2.7g；4.5時間及び6時間後にそれぞれ1g。次いでなお1時間後重合させる。

【0089】

ジメチコンポリオールとして次のものを使用した：

例12： Wacker Belsil DMC 6031

例13a： Wacker Belsil DMC 6032

例13b： Witco Silwet^(R) L-7500。

例14 (比較例)

メルカプトエタノール1.4g、ポリアクリル酸(BASF-AG社からSokalan PA 110 Sなる名称で入手)5.8gからの混合物中に、N-*t*-ブチル-アクリルアミド306g、エチルアクリレート234g及びアクリル酸60gを懸濁させる。こうして得られた懸濁液に、75℃まで加熱の後に、*t*-ブチル-ペルオクトエート1.2gを添加する。30分又は45分後に更

にt-ブチルペルオクトエート各1gを加える。次の時間の後に更なる開始剤を加える：1時間：80℃で1g；1.5時間：1g；2時間：90℃で1g；3時間：2.7g；4.5時間及び6時間後にそれぞれ1g。次いでなお1時間後重合させる。

【0090】

例15

水744g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25g及び流入物1 70gからの混合物を40℃まで加温する。次いで7%過硫酸ナトリウム水溶液16gを添加する。その後混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで水178gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0091】

流入物1：水 300g

ラウリル硫酸ナトリウム 2g

シリコンコポリオール (Silwet L7605) 15.7g

t-ブチルアクリレート 470g

エチルアクリレート 70g

メタクリル酸 161g

エチルヘキシルチオグリコレート 3g。

【0092】

例16

水744g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25g及び流入物1 70gからの混合物を40℃まで加温する。次いで、7%過硫酸ナトリウム水溶液16gを添加する。その後混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで、水178gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0093】

流入物1：水 300g

ラウリル硫酸ナトリウム 2g

PEO(20)-ソルビタンモノオレエート 15.7g

t-ブチルアクリレート 422g

エチルアクリレート 63 g
メタクリル酸 145 g
エチルーヘキシルチオグリコレート 3 g
シリコンコポリオール (Silwet™ L7605) 70 g。

【0094】

例17

水744 g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25 g及び流入物1 70 gからの混合物を40℃まで加温する。次いで、7%過硫酸ナトリウム水溶液16 gを添加する。その後混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで、水178 gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0095】

流入物1：水 300 g

ラウリル硫酸ナトリウム 2 g
シリコンコポリオール (Silwet™ L7600) 15.7 g
t-ブチルアクリレート 470 g
エチルアクリレート 70 g
メタクリル酸 161 g
エチルーヘキシルチオグリコレート 3 g。

【0096】

例18

水744 g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25 g及び流入物1 70 gからの混合物を40℃まで加温する。次いで7%過硫酸ナトリウム水溶液16 gを添加する。その後混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで水178 gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0097】

流入物1：水 300 g

ラウリル硫酸ナトリウム 2 g
PEO(20)-ソルビタンモノオレート 15.7 g
t-ブチルアクリレート 422 g

エチルアクリレート 63 g
メタクリル酸 145 g
エチルーヘキシルチオグリコレート 3 g
シリコンコポリオール (Silwet™ L7605) 70 g 。

【0098】

例19

水744 g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25 g及び流入物1 70 gからの混合物を40℃まで加温する。次いで7%過硫酸ナトリウム水溶液16 gを添加する。その後混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで水178 gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0099】

流入物1：水 300 g

ラウリル硫酸ナトリウム 2 g
PEO(20)-ソルビタンモノオレート (Tween 80) 15.7 g
t-ブチルアクリレート 422 g
エチルアクリレート 63 g
メタクリル酸 145 g
エチルーヘキシルチオグリコレート 3 g
シリコンコポリオール (Silwet™ L7600) 70 g 。

【0100】

例20 (比較例)

水744 g、ラウリル硫酸ナトリウム0.25 g及び流入物1 70 gからの混合物を40℃まで加温する。次いで7%過硫酸ナトリウム水溶液16 gを添加する。その後、混合物を80℃まで加熱し、流入物1を2時間の間に配量供給する。次いで水178 gを加え、80℃で2時間後重合させる。

【0101】

流入物1：水 300 g

ラウリル硫酸ナトリウム 2 g
PEO(20)-ソルビタンモノオレート (Tween 80) 15.7 g

t-ブチルアクリレート 470 g

エチルアクリレート 70 g

メタクリル酸 161 g

エチルーヘキシルチオグリコレート 3 g。

【0102】

例21

ビニルカプロラクタム100 g、エタノール100 g、ジメチコンコポリオール (Wacker Belsil™ DMC 6031) 100 g及びt-ブチルペルピバレート0.75 gからの混合物を窒素でフラッシングされた閉鎖釜中で70℃まで加熱する。次いで、流入物1を3時間かかって、かつ流入物2を4時間かかって配量供給する。流入物1の終了後に1時間後重合させる。次いで、流入物3を加え、加圧下に130℃まで加熱する。130℃で10時間後重合させ、冷却させる。

【0103】

流入物1：ビニルカプロラクタム 800 g

エタノール 347 g

流入物2：t-ブチルペルピバレート 1.5 g

エタノール 100 g

流入物3：ジ-t-ブチルペルオキシド 5 g

エタノール 187 g。

【0104】

例22

ビニルカプロラクタム100 g、エタノール100 g、ジメチコンコポリオール (Wacker Belsil™ DMC 6032) 100 g及びt-ブチルペルピバレート0.75 gからの混合物を窒素でフラッシングされた閉鎖釜中で70℃まで加熱する。次いで、流入物1を3時間かかって、かつ流入物2を4時間かかって供給する。流入物1の後に1時間後重合させる。次いで、流入物3を加え、加圧下に130℃まで加熱する。130℃で10時間後重合させ、冷却させる。

【0105】

流入物1：ビニルカプロラクタム 800 g

エタノール 347 g

流入物2：t-ブチルペルピバレート 1.5 g

エタノール 100 g

流入物3：ジ-t-ブチルペルオキシド 5 g

エタノール 187 g。

【0106】

例23（比較例）

ビニルカプロラクタム100 g、エタノール100 g及びt-ブチルペルピバレート0.75 gからの混合物を窒素でフラッシングされた閉鎖釜中で70℃まで加熱する。次いで、流入物1を3時間かかって、かつ流入物2を4時間かかって配量供給する。流入物1の後に1時間後重合させる。次いで、流入物3を加え、加圧下に130℃まで加熱する。130℃で10時間後重合させ、冷却させる。

【0107】

流入物1：ビニルカプロラクタム 800 g

エタノール 347 g

流入物2：t-ブチルペルピバレート 1.5 g

エタノール 100 g

流入物3：ジ-t-ブチルペルオキシド 5 g

エタノール 187 g。

【0108】

例24

例23からのポリマー溶液を重合の後にシリコン界面活性剤（Wacker Belsi

1

TM DMC 6032）10質量%と混合する。

【0109】

この実施例からのポリマーの膜をポリマーの溶液又は分散液のガラス板上への塗布により製造する。この膜でポリマー膜の透明性及び表面粗面性及び摩擦特性

を測定した（第1表参照）。

【0110】

この場合に、全ての本発明の膜は透明であり、特に平滑な表面は低い摩擦抵抗を有することが明らかである。

【0111】

比較例7からの膜は同様に透明であるが、粗い表面及び特に非常に高い摩擦抵抗を示す。例8、14、20、23及び24からの膜では同じ劣悪な摩擦特性が認められる。例8及び24の混合物から同様な方法で製造された膜は、極めて高い粘着性を示す。これらの膜は非常に軟らかく、膜形成剤としての使用のためには不適當である。

【0112】

それらの毛髪処理剤としての好適性へのポリマー1～24の試験は、相応する結果を示す（第1表）。このために、髪束にポリマーの標準処方物（ポリマー2質量%、ジメチルエーテル40%、エタノール58%）の特定量をスプレーする。髪束の乾燥の後に、この髪束の櫛けずり性及び触感を評価する。シリコーン界面活性剤の存在下に製造された本発明のポリマーは、比較ポリマー7、14、20及び23で処理された髪束よりも処理された髪束の良好な触感を示す。

【0113】

【表1】

第1表

例	膜の平滑性	透明性	櫛けずり性	触感
1	0	+	0	0
2	+	+	+	-
3	+	+	+	0
4	+	+	+	0
5	++	+	++	++
6	+	+	++	0
7	--	+	-	--
8	--	0	-	-
12	+	+	++	++
13a	+	+	++	+
13b	+	+	++	+
14	-	+	++	0
21	+	+	+	+
22	+	+	++	+
23	-	+	0	-
24	--	-	-	-

【0114】

*高すぎる粘着性に基づき髪束の試験を断念した。

この場合に、表中の記載は次のものを表す：

++＝非常に良好なパフォーマンス

＋＝良好なパフォーマンス

0＝満足しうる程度のパフォーマンス

－＝満足できない

--＝不適當

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 98/04482

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 A61K7/06 C08F283/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR 2 740 037 A (RHONE POULENC) 25 April 1997 see claims 1,5,11	1,5
X	EP 0 670 342 A (TH. GOLDSCHMIDT) 6 September 1995 see claims 1,6	1,5
X	EP 0 408 311 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 16 January 1991 cited in the application see claims 1,2,15	1,5
A	WO 93 23446 A (PROCTER & GAMBLE) 25 November 1993 see claims 1,11	1,5

	--- --	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C

☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 January 1999

Date of mailing of the international search report

26/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentplan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 98/04482

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 582 152 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL) 9 February 1994 see claims 1,3 ----	1,5
A	DE 16 45 569 A (UNION CARBIDE) 30 July 1970 cited in the application see claims 1,4 ----	1
A	EP 0 412 707 A (PROCTER & GAMBLE) 13 February 1991 cited in the application see claim 1 -----	1,5

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/EP 98/04482

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2740037 A	25-04-1997	NONE	
EP 670342 A	06-09-1995	DE 4407189 A AT 165106 T CA 2142537 A CN 1112945 A DE 59501875 D ES 2115278 T US 5565194 A	07-09-1995 15-05-1998 05-09-1995 06-12-1995 20-05-1998 16-06-1998 15-10-1996
EP 408311 A	16-01-1991	DE 69028742 D JP 2815684 B JP 3128909 A US 5480634 A US 5166276 A	07-11-1996 27-10-1998 31-05-1991 02-01-1996 24-11-1992
WO 9323446 A	25-11-1993	AU 677005 B AU 4243393 A BR 9306363 A CA 2135186 A CN 1081195 A CZ 9402773 A EP 0640105 A FI 945358 A HU 70074 A JP 7508060 T MX 9302865 A NO 944303 A SK 136194 A	10-04-1997 13-12-1993 30-06-1998 25-11-1993 26-01-1994 16-08-1995 01-03-1995 14-11-1994 28-09-1995 07-09-1995 28-02-1994 13-01-1995 09-08-1995
EP 582152 A	09-02-1994	JP 6092825 A KR 9701208 B US 5362485 A	05-04-1994 04-02-1997 08-11-1994
DE 1645569 A	30-07-1970	BE 674322 A FR 1464991 A GB 1132719 A JP 49036960 B NL 6517080 A,B US 3471588 A	15-04-1966 20-03-1967 04-10-1974 30-06-1966 07-10-1969
EP 412707 A	13-02-1991	AU 646397 B AU 6015690 A CA 2022466 A,C CN 1049786 A DE 69006556 D DE 69006556 T DK 412707 T ES 2062384 T FI 98195 B IE 64193 B JP 3128312 A MX 173187 B NZ 234793 A	24-02-1994 07-02-1991 08-02-1991 13-03-1991 24-03-1994 09-06-1994 13-06-1994 16-12-1994 31-01-1997 12-07-1995 31-05-1991 07-02-1994 26-01-1994

フロントページの続き

(72)発明者 ヴォルフガング ミュラー
ドイツ連邦共和国 フランケンタール マ
ルティン-ショーンガウアー-シュトラ
セ 4 ツェー

(72)発明者 アクセル ザンナー
ドイツ連邦共和国 フランケンタール ロ
ルシャー リング 2 ツェー

(72)発明者 フォルカー シェールマン
ドイツ連邦共和国 レーマーベルク フォ
イヤーバッハシュトラセ 8 アー

(72)発明者 カトリン ツァイツ
ドイツ連邦共和国 ルートヴィッヒスハー
フェン ベルクシュトラセ 13デー

F ターム(参考) 4C083 AC102 AC172 AD161 AD162
CC33 DD01 DD08 EE06 EE07
EE28 FF01
4J002 AA011 BG011 BG131 CP182
GB00
4J035 BA02 CA07K CA071 GA08
GB08 GB09 LA05 LB14